

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04705354

ADHESIVE FLUORORUBBER AND LAMINATE USING THE SAME

PUB. NO.: 07-025954 [JP 7025954 A]

PUBLISHED: January 27, 1995 (19950127)

INVENTOR(s): SAITO MASAYUKI

KAYA MASANORI

MIYAKE HARUHISA

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-194201 [JP 93194201]

FILED: July 09, 1993 (19930709)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an adhesive fluororubber excellent in adhesiveness, chemical resistance, weatherability, water and/or oil repellency, waterproofness, etc., useful for various kinds of laminates, etc., by graft copolymerization of an unsaturated carboxylic acid (derivative) to a specific fluororubber.

CONSTITUTION: The objective rubber can be obtained by graft copolymerization to (A) a fluororubber containing vinylidene fluoride as a copolymer component of (B) an unsaturated carboxylic acid, an acid anhydride thereof or ester thereof. The component A is a copolymer composed of 0.5-90mol% of vinylidene fluoride and another fluoroolefin, or a copolymer further copolymerized with another olefin. The amount of the component B to be used is 0.1-10 (preferably 0.2-5) pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 5 9 5 4

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

|                  |         |            |     |        |
|------------------|---------|------------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. e  | 識別記号    | 庁内整理番号     | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 259/08   | MQ J    |            |     |        |
| B 3 2 B 25/14    |         |            |     |        |
| // B 3 2 B 15/08 | 1 0 2 B | 7148 - 4 F |     |        |
| 17/10            |         |            |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 5

F D

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-194201

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 賀屋 政徳

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三宅 晴久

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 接着性弗素ゴムおよびそれを用いた積層体

(57) 【要約】

【構成】 フッ化ビニリデンを共重合単位として含有するフッ素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された1種以上の化合物がグラフトされた接着性フッ素ゴム、およびそれを用いた積層体。

【効果】 強固な接着力とフッ化ビニリデン系フッ素ゴムの優れた特性を有し、各種の天然または合成樹脂、金属、セラミクス、コンクリート等の被覆等により各種の産業分野で用いることが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】フッ化ビニリデンを共重合単位として含有する弗素ゴムに、不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる接着性弗素ゴム。

【請求項 2】加硫剤を含有する請求項 1 の接着性弗素ゴム。

【請求項 3】請求項 1 の接着性弗素ゴムと他のポリマー層との積層体。

【請求項 4】請求項 1 の接着性弗素ゴムと無機材料との積層体。

【請求項 5】請求項 1 の接着性弗素ゴムを接着層とする無機材料と他のポリマーとの積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は接着性弗素ゴムおよびそれを用いた積層体に関し、さらに詳しくは他の有機または無機材料に対して接着性の良好な接着性弗素ゴムおよびそれを用いた積層体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フッ化ビニリデン系の弗素ゴムは耐油性、耐熱性、耐候性等に優れるため幅広い分野で用いられており、金属やガラス等の無機材料や、天然または合成樹脂類等の有機材料との接着が要求されることが多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、弗素ゴムと上記の無機または有機材料とを強固に接着させるためにはプライマーを用いたり、表面処理を行う必要があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、フッ化ビニリデンを共重合単位として含有する弗素ゴムに不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物をグラフト共重合してなる接着性弗素ゴムを提供するものである。

【0005】本発明に用いられるフッ化ビニリデンを共重合単位として含有する弗素ゴムは、フッ化ビニリデンを 0.5～90 モル% 含有し、他に少なくとも 1 種の含弗素オレフィンが共重合されたものである。また、さらに炭化水素系オレフィンが共重合されてもよい。

【0006】共重合可能なオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン等の  $\alpha$ -オレフィン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブチルエチレン、トリフルオロクロロエチレン等の含弗素オレフィン、エチルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル等のビニルエーテル類、含弗素アクリレート類等が挙げられる。

【0007】本発明に用いられる弗素ゴムの製造に際し

ては、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の従来公知の各種重合方法はすべて採用可能である。また、本発明に用いられる弗素ゴムは任意の分子量の範囲において使用可能である。

【0008】ここで、弗素ゴムのポリマーに接着性の官能基として不飽和カルボン酸、その酸無水物およびそのエステルから選択された 1 種以上の化合物がグラフトされることが重要である。これらの化合物が導入されることにより、従来プライマー等を用いなければ接着が十分でないものや、接着が不可能であったものに対しても大きな接着力が得られる。

【0009】グラフトされる化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ (2, 2, 1) ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ (2, 2, 1) ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロ無水フタル酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で、または 2 種以上の組み合わせで用いられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸またはその無水物、特に無水マレイン酸が好ましく用いられる。

【0010】上記のグラフトされる化合物の使用量は、弗素ゴム 100 重量部に対して 0.1～10 重量部、好ましくは 0.2～5 重量部の範囲である。弗素ゴムに上記の化合物をグラフトする方法としては、ラジカル開始剤の存在化に両者を反応させる方法や、フッ化ビニリデン、含弗素オレフィン等を共重合する際に共重合する方法等が採用可能であるが、前者の方法が好ましく採用される。グラフト化反応は、弗素ゴムと上記の化合物を直接混合しながら行ってもよく、また、溶液にして行うこともできる。押し出し機等の中で連続的に行うことが効率的である。

【0011】グラフト反応に使用されるラジカル開始剤は半減期が 1 分となるような分解温度が 120～300℃の範囲にあるものが好ましく用いられ、具体的にはベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾエート) ヘキシン-3, 1, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等の有機過酸化物や  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'

ーアゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0012】例えば、押し出し機等で加熱し、数秒～数時間の滞留時間の範囲で混合しながらグラフト反応を行うことにより目的の弗素ゴムが得られる。本発明の接着性弗素ゴムは、その性能を損なわない範囲においてカーボン、シリカ等の充填剤やガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、顔料、内部離型剤、その他用途に応じて任意の添加剤を混合することが可能である。また、他の合成ゴム、弗素樹脂や熱可塑性樹脂等とブレンドして使用してもよい。

【0013】また、本発明の接着性弗素ゴムは、加硫剤を混合して、加硫接着させることも可能である。加硫方法としては通常の弗素ゴムの加硫方法である有機過酸化物加硫、ポリオール加硫、アミン加硫が採用可能である。

【0014】例えば、有機過酸化物加硫に際しては、加硫部位を導入する目的で弗素ゴムに臭素を含有するモノマーを共重合したり、重合に際してヨウ素を含有する連鎖移動剤を用いてもよいし、また、臭素またはヨウ素を加硫部位としなくても、有機4級アンモニウム塩や有機4級ホスホニウム塩等の有機オニウム化合物、アミン、イミン等の含窒素有機化合物、ホスフィン、ホスファイト等の有機リン化合物のような有機塩基を加硫促進剤として用いてもよい。臭素またはヨウ素を加硫部位として導入する場合には、加硫助剤として不飽和多官能性化合物を用いられる。また、有機塩基を加硫促進剤として用いる場合には、受酸剤として2価の金属の酸化物または水酸化物が用いられる。

【0015】有機過酸化物としてはベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (パーオキシベンゾエート) ヘキシ-3, 1, 4-ビス (tert-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等が用いられる。不飽和多官能性化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエン等が用いられる。

【0016】有機塩基としては、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムブロマイド、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロライド、p-トルエンスルホン酸1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウム、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニ

ルベンジルホスホニウムクロライド、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、ピリジン、トリブチルアミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスファイト等が用いられる。

【0017】また、加硫剤としてポリヒドロキシ化合物を用いるポリオール加硫の場合には、加硫促進剤として有機オニウム化合物、受酸剤として2価の金属の酸化物や水酸化物が用いられる。ポリヒドロキシ化合物としては、弗素ゴムのポリオール加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、中でも、ビスフェノールA F、ビスフェノールA、ヒドロキノン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物が好ましく用いられる。

【0018】有機オニウム化合物としては、弗素ゴムのポリオール加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド等の4級ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩等が用いられる。

【0019】また、加硫剤としてポリアミン化合物を用いるアミン加硫の場合には受酸剤として2価の金属の酸化物や水酸化物が用いられる。ポリアミン化合物としては、弗素ゴムのアミン加硫に用いられる公知の化合物はすべて使用可能であり、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンジカルバメート、ジシナミリデンヘキサメチレンジアミン等が用いられる。また、受酸剤としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛等の酸化物または水酸化物が用いられる。

【0020】こうして得られた接着性弗素ゴムは押し出し、共押し出し、カレンダー、コーティング、金型等を用いるインサート成形等の従来公知の方法により他の有機または無機材料に接着、または積層させることが可能である。それらの方法により、例えば、本発明の弗素ゴムと他のポリマーとの2層の積層フィルム、本発明の弗素ゴムを接着層として両面に他のポリマーを積層させた3層以上の積層体、本発明の弗素ゴムを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料、本発明の弗素ゴムを接着層とし他のポリマーを被覆させた金属、ガラスやセラミクス等の無機材料等が得られる。また、本発明の接着性弗素ゴムは、粉体の表面処理や塗料としても使用可能である。

【0021】

【作用】フッ化ビニリデンを共重合単位として含有する弗素ゴムに、不飽和カルボン酸、その酸無水物またはそのエステルをグラフト化することにより、他の無機または有機材料と接着させる際に化学的に接着し、プライマーを用いることなく強固に接着した積層体を得られるものと考えられる。

## 【0022】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

## 【0023】実施例 1

乳化重合法によりフッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／プロピレン＝35／40／25（モル比）の弗素ゴムを製造した。この弗素ゴム100重量部に対して無水マレイン酸1.5部、ジクミルパーオキサイド1.5部を2ロールによりあらかじめ均一に混合し、2軸の押し出し機を用いて、200℃、滞留時間2分で混合して無水マレイン酸がグラフトされた弗素ゴムを得た。これをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、弗素ゴムが凝集破壊した。

## 【0024】実施例 2

実施例1で得られた無水マレイン酸がグラフトされた弗素ゴムを鉄のパイプに被覆した。この剥離試験を行ったところ、弗素ゴムが凝集破壊した。

## 【0025】実施例 3

実施例1で得られた無水マレイン酸がグラフトされた弗素ゴム100部、MTカーボン25部、酸化マグネシウム5部、トリアリルイソシアヌレート3部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.7部、1,4-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン1部を2ロールで均一に混合して弗素ゴム組成物を得た。これを鉄およびステンレスの試験片に重ねて170℃で20分間プレス加硫した。これらの剥離試験を行ったところ、いずれも弗素ゴムが凝集破壊した。

## 【0026】実施例 4

乳化重合法によりフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝60／15／25（モル比）の弗素ゴムを製造した。この弗素ゴム100重量部に対して無水マレイン酸1.5部、ジクミルパー

オキサイド1.5部を2ロールによりあらかじめ均一に混合し、2軸の押し出し機を用いて、220℃、滞留時間1分で混合して無水マレイン酸がグラフトされた弗素ゴムを得た。これをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、弗素ゴムが凝集破壊した。

## 【0027】比較例 1

実施例1で用いた弗素ゴムをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、まったく接着していなかった。

## 【0028】比較例 2

実施例1で用いた弗素ゴム100部、MTカーボン25部、酸化マグネシウム5部、トリアリルイソシアヌレート3部、硫酸水素テトラブチルアンモニウム0.7部、1,4-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン1部を2ロールで均一に混合して弗素ゴム組成物を得た。これを鉄およびステンレスの試験片に重ねて170℃で20分間プレス加硫した。これらの剥離試験を行ったところ、いずれもまったく接着していなかった。

## 【0029】比較例 3

実施例4で用いた弗素ゴムをナイロン12のフィルムにカレンダーロールで積層した。この剥離試験を行ったところ、まったく接着していなかった。

## 【0030】

【発明の効果】本発明により得られる積層体は、強固な接着力とフッ化ビニリデン系弗素ゴムの優れた特性を有し、各種の天然または合成樹脂、金属、セラミクス、コンクリート等の被覆による耐薬品性、耐溶剤性、耐油性、ガスバリアー性、撥水性、撥油性、耐候性、耐腐食性、防水性、防汚性等の付与、無機材料と有機材料との接着等により各種の産業分野で用いることが可能である。